

(11)Publication number : 2000-168250

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/40  
B32B 27/30  
B32B 27/34  
B32B 27/36  
B32B 27/40  
B41M 5/00

(21)Application number : 10-343188

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 02.12.1998

(72)Inventor : NAKAMA KENJI  
KAWAI KENICHI

(54) THERMAL TRANSFER SHEET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transfer image having high washing resistance by forming a recording image having high water resistance by an ink jet type, and thermally transferring the image to a material to be transferred.

SOLUTION: An ink acceptive layer containing a thermosetting resin, and a hot melt adhesive resin (nylon, polyester or polyurethane resin) is formed on at least one surface of a mold releasable base material. The thermosetting resin may be a self-crosslinkable acrylic resin (e.g. acrylic resin having hydrolytic condensable group or the like) Further, an ink receptive layer may contain a urethane resin (e.g. polyester urethane resin).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-168250

(P2000-168250A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/40		B 4 1 M 5/26	H 2 H 0 8 6
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 2 H 1 1 1
27/34		27/34	4 F 1 0 0
27/36		27/36	
27/40		27/40	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-343188

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998.12.2)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 中間 憲司

兵庫県尼崎市次屋3-6-46-224

(72) 発明者 川合 賢一

兵庫県姫路市網干区新在家1367-21

(74) 代理人 100090686

弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット方式により耐水性の高い記録画像を形成し、この記録画像を被転写体へ熱転写し、耐洗濯性の高い転写画像を得る。

【解決手段】 離型性基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂（ナイロン系、ポリエステル系、ポリウレタン系樹脂）とで構成されたインク受容層を形成する。前記熱硬化性樹脂は、自己架橋性アクリル系樹脂（例えば、加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂など）であってもよい。さらに、インク受容層は、ウレタン系樹脂（例えば、ポリエステル型ウレタン樹脂）を含んでいてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも一方の面に、インク受容層が剥離可能に形成された熱転写シートであって、前記インク受容層が、少なくとも熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成されている熱転写シート。

【請求項2】 熱硬化性樹脂が、自己架橋性アクリル系樹脂である請求項1記載の熱転写シート。

【請求項3】 熱硬化性樹脂が、加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂である請求項1記載の熱転写シート。

【請求項4】 熱硬化性樹脂が、架橋性官能基含有単量体と、カチオン性官能基含有単量体と、親水性単量体とで構成された重合体を含む請求項1記載の熱転写シート。

【請求項5】 熱硬化性樹脂のガラス転移温度 $T_g$ が $-90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ である請求項1記載の熱転写シート。

【請求項6】 ホットメルト接着性樹脂が、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項1記載の熱転写シート。

【請求項7】 ホットメルト接着性樹脂の融点が $70\sim 250^{\circ}\text{C}$ である請求項1記載の熱転写シート。

【請求項8】 インク受容層が、さらにウレタン系樹脂を含む請求項1記載の熱転写シート。

【請求項9】 ウレタン系樹脂が、ポリエステル型ウレタン樹脂である請求項8記載の熱転写シート。

【請求項10】 ウレタン系樹脂の割合が、熱硬化性樹脂100重量部に対して $0\sim 900$ 重量部である請求項8記載の熱転写シート。

【請求項11】 熱硬化性樹脂とウレタン系樹脂との割合が、前者/後者 $=100/0\sim 10/90$ （重量比）であり、前記熱硬化性樹脂及びウレタン系樹脂の総量100重量部に対して、ホットメルト接着性樹脂の割合が $10\sim 900$ 重量部である請求項8記載の熱転写シート。

【請求項12】 基材の少なくとも一方の面に、インク受容層が剥離可能に形成された熱転写シートであって、前記インク受容層が、加水分解性シリル基含有単量体、カチオン性官能基含有単量体及び親水性単量体を含む自己架橋性樹脂と、前記インク受容層の厚みよりも平均粒子径が大きな粉粒状のホットメルト接着性樹脂とで構成され、前記加水分解性シリル基含有単量体100重量部に対して、カチオン性官能基含有単量体の割合が $300\sim 1000$ 重量部、親水性単量体の割合が $100\sim 500$ 重量部であり、かつ前記自己架橋性樹脂とホットメルト接着性樹脂との割合が前者/後者 $=100/10\sim 100/900$ （重量比）である熱転写シート。

【請求項13】 離型性基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成されたインク受容層を形成する熱転写シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱転写シートおよびその製造方法、さらに詳しくはインクジェット記録方式におけるインクの吸収性、記録画像の耐水性および耐洗濯性に優れ、記録画像を被転写体に転写して転写画像を形成するのに有用な熱転写シートおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術】インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質に優れている。インクジェット記録には、安全性、記録適性の点から主に水系インクが使用され、ノズルから記録用シートにむけてインク小滴を飛翔させることにより記録が行われる。このため、記録用シートは、速やかにインクを吸収すること、高い定着性が要求される。また、衣類などの被転写体に記録画像を熱転写して転写画像を形成する場合、転写画像用シートには、熱転写性および接着性のみならず、高い耐水性および耐洗濯性が要求される。

20 【0003】特開昭63-60784号公報には、支持体の表面に、インク（特に油性インク）中の溶剤に溶解又は膨潤する有機高分子微粒子を含有するインク吸収層を形成したインクジェット記録用シートが開示されている。特開平7-25133号公報には、ポリオレフィン樹脂被覆紙又はポリエステルフィルムで形成された支持体の少なくとも一方の面に、平均粒子径 $5\sim 15\mu\text{m}$ の球状微粒子ポリマーを、乾燥重量で $5\sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ の割合で含み、かつ厚みが前記球状微粒子ポリマーの平均粒子径よりも小さなインク受理層が形成されたインク

30 ジェット記録シートが開示されている。【0004】特開昭63-115780号公報には、4級アンモニウム塩を含む重合体を支持体に塗布したインクジェット記録用シートが開示され、合成シリカを併用すること、バインダーとしてポリビニルアルコールなどを併用することも記載されている。

【0005】しかし、これらの記録用シートでは、インクの定着性や耐水性を高いレベルに向上させることができない。特に、記録画像を被転写体へ熱転写するのが困難である。さらに、仮に、被転写体に転写画像を形成したとしても、耐洗濯性および耐久性が劣る。

40 【0006】特開平8-324106号公報には、基材の一方の面に、ホットメルト樹脂（エチレン-酢酸ビニル系、ポリエステル系、ゴム系など）で構成された多孔質構造のインク受容層が形成されたインクジェット記録用シートが開示されている。特開平8-207425号公報には、基材の一方の面に、ホットメルト樹脂（ポリアミド系、ポリエステル系などのほか、飽和ポリエステル樹脂などの水溶性ホットメルト樹脂）と親水性樹脂（ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなど）とを含むインク受容層が形成され

たインクジェット記録用シートが開示されている。この記録用シートは、加熱によりフィルムなどと貼合わせることができる。

【0007】特開平10-16382号公報には、基材上に、離型層と、熱可塑性樹脂微粒子及び熱可塑性樹脂の高分子結着剤を含む転写層とを設けたインクジェット記録用転写媒体が開示されており、前記転写層が架橋剤を含んでもよいことが記載されている。特開平10-53000号公報には、支持体上に、シリコン化合物を含む剥離層を設け、この剥離層上に自己架橋型ポリマー（メチロール基及び／又はアルコキシメチル基を有するポリマーなど）を含有する転写層を設けた転写シートが開示されている。特開平9-290560号公報には、剥離性支持体に充填剤粒子と水溶性熱可塑性樹脂と必要により非水溶性熱可塑性樹脂とを含む転写層を設けたインクジェット用受像シートが開示されている。特開平10-250222号公報には、支持体と、熱可塑性高分子樹脂及び熱架橋性高分子樹脂（アミノ樹脂など）を含有する熱転写層とを有するインクジェット用熱転写媒体が開示されている。

【0008】しかし、これらのインク受容層は、インクの定着性および耐水性が十分でない。特に耐洗濯性が十分でないため、衣類などへ記録画像を熱転写したとしても、長期間に亘り鮮明な転写画像を維持できなくなる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱転写性を有するとともに、耐水性およびインク吸収性を高度に改善できる熱転写シート及びその製造方法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、耐洗濯性が大きく改善され、衣類などの被転写体への熱転写により長期間に亘り鮮明な画像を維持できる熱転写シートおよびその製造方法を提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、耐水性および耐洗濯性に優れているとともに、風合いに優れる転写画像を形成できる熱転写シートおよびその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、基材シートに対して剥離可能なインク受容層として、熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とを組合わせたインク受容層を形成すると、熱転写性に加えて、耐水性およびインク吸収性を向上できることを見だし、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明の熱転写シートは、基材の少なくとも一方の面に、インク受容層が剥離可能に形成されており、前記インク受容層が、少なくとも熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成されている。前記熱硬化性樹脂は、自己架橋性アクリル系樹脂（例えば、加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂など）で

あってもよい。また、ホットメルト接着性樹脂は、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などであってもよい。前記インク受容層は、さらにウレタン系樹脂（例えば、ポリエステル型ウレタン樹脂）を含んでもよい。

【0014】本発明には、離型性基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成されたインク受容層を形成する熱転写シートの製造方法も含まれる。

10 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の熱転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能に形成されたインク受容層とを備えており、このインク受容層は、熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成されており、単一層構造を有していてもよい。インク受容層は熱転写により被転写体に対して高い密着強度を示すので、飛翔するインク小滴により記録し、記録画像を被転写体に熱転写して転写画像を形成するインクジェット熱転写シートとして有用である。

20 【0016】〔基材〕基材としては、インク受容層に対して剥離可能である限り、不透明、半透明や透明な基材が使用できる。基材としては、通常、離型性基材、例えば、離型処理紙、離型処理していてもよいプラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレートなど）、ポリアミド（ポリアミド6、ポリアミド6/6など）などが挙げられる。これらのフィルムのうち、通常、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドなどが使用され、特に、機械的強度、耐熱性、作業性などの点からポリエステル（特にポリエチレンテレフタレートなど）が好ましい。

【0017】基材の厚みは、用途に応じて選択でき、通常、10～250μm、好ましくは15～200μm程度である。離型性は、慣用の方法、例えば、離型剤（ワックス、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、シリコンオイルなど）で基材を処理したり、基材に含有させることにより付与できる。プラスチックフィルムには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料などの慣用の添加剤を添加してもよい。

〔インク受容層〕本発明の熱転写シートにおいて、インク受容層は、少なくとも熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂とで構成できる。

【0018】〔熱硬化性樹脂〕熱硬化性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル

テル樹脂、エポキシ系樹脂、ビニルエステル系樹脂、シリコン系樹脂などであってもよいが、自己架橋性樹脂（自己架橋性基を有する熱可塑性樹脂）、例えば、自己架橋性ポリエステル系樹脂、自己架橋性ポリアミド系樹脂、自己架橋性アクリル系樹脂、自己架橋性オレフィン系樹脂などが好ましく、中でも自己架橋性アクリル系樹脂が好ましい。

【0019】前記自己架橋性樹脂は、少なくとも自己架橋性基〔例えば、エポキシ基、メチロール基、加水分解縮合性基（シリル基など）、アジリジニル基など〕を有する単量体を構成単位とする重合体で構成されている。

【0020】前記自己架橋性基を有する単量体（すなわち、架橋性官能基含有単量体）には、種々の単量体、例えば、エポキシ基含有単量体〔（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3, 4-エポキシブタン、1-（3-ブテニルオキシ）-2, 3-エポキシプロパン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1, 2-エポキシドなど〕、メチロール基含有単量体又はその誘導体〔N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN-C<sub>1-4</sub>、アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチロール（メタ）アクリルアミドなど〕、シリル基などの加水分解縮合性基含有単量体〔ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、γ-（ビニルフェニルアミノプロピル）トリメトキシシラン、γ-（ビニルベンジルアミノプロピル）トリメトキシシラン、γ-（ビニルフェニルアミノプロピル）トリエトキシシラン、γ-（ビニルベンジルアミノプロピル）トリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ（β-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジアセトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシシラン、アリルビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタリルフェニルジクロロシラン、β-（メタ）アクリロキシエチルトリメトキシシラン、β-（メタ）アクリロキシエチルトリエトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリ

エトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、γ-（メタ）アクリロキシプロピルトリス（β-メトキシエトキシ）シランなど〕、アジリジニル基含有単量体〔（メタ）アクリル酸2-（1-アジリジニル）エチル、（メタ）アクリル酸2-（1-アジリジニル）プロピル、（メタ）アクリル酸3-（1-アジリジニル）プロピルなど〕などが例示できる。前記架橋性官能基含有単量体は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0021】好ましい架橋性官能基含有単量体は、加水分解縮合性基、特にアルコキシシリル基（メトキシシリル基、エトキシシリル基などのC<sub>1-4</sub>、アルコキシシリル基など）を有している。前記熱硬化性樹脂として、前記のような加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂などを用いるのが好ましい。

【0022】熱硬化性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、他の単量体（カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体、非イオン性単量体などの単量体）とで構成できる。

【0023】カチオン性官能基含有単量体としては、例えば、ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>、アルキル（メタ）アクリルアミド又はその塩〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなど〕、ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>、アルキル（メタ）アクリレート又はその塩〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなど〕、ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>、アルキル基置換芳香族ビニル又はその塩〔4-（2-ジメチルアミノエチル）スチレン、4-（2-ジメチルアミノプロピル）スチレンなど〕、窒素含有複素環式単量体又はその塩〔ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドンなど〕などが含まれる。塩としては、ハロゲン化水素酸塩（塩酸塩、臭化水素酸塩など）、硫酸塩、アルキル硫酸塩（メチル硫酸塩、エチル硫酸塩など）、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、カルボン酸塩（酢酸塩など）などが例示できる。なお、第3級アミノ基にアルキル化剤（エピクロルヒドリンや塩化メチル、ベンジルクロライドなど）を反応させることにより第4級アンモニウム塩基を生成させてもよい。

【0024】前記カチオン性単量体（第3級アミノ基又はその塩基を有する単量体、第4級アンモニウム塩基を有する又は第4級アンモニウム塩基を形成可能な単量体）は、前記架橋性官能基含有単量体との共重合により架橋性基を有するカチオン性重合体（架橋性重合体）として用い、定着性、耐水性などを改善してもよい。

【0025】親水性単量体には、親水性基、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、スルホン酸基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基などを有する共重合性モノマーなどが含まれる。

【0026】カルボキシル基含有単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸又はその酸無水物、およびこれらの塩(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、多価不飽和カルボン酸又はその酸無水物と炭素数1~20程度の直鎖又は分岐鎖アルコールとのハーフエステル(マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルなど)などが挙げられる。

【0027】ヒドロキシル基含有単量体としては、不飽和脂肪酸のヒドロキシアルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステル、マレイン酸2-ヒドロキシエチルメチル、マレイン酸ジ(2-ヒドロキシプロピル)などのマレイン酸モノ又はジヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステルなどのカルボン酸ヒドロキシヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステルなど]、ヒドロキシル基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物(例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシスチレンなど)が挙げられる。

【0028】アミド基含有単量体としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、C<sub>1-4</sub>アルコキシ基、又はC<sub>1-4</sub>アシル基などの置換基で置換されていてもよいC<sub>2-6</sub>カルボン酸アミド[例えば、(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミドなど]などが挙げられる。

【0029】スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などのスルホン酸基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物、又はこれらのナトリウム塩などが挙げられる。

【0030】エーテル基含有単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類が例示できる。ポリオキシアルキレン基含有単量体としては、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどが例示できる。

【0031】前記親水性単量体は単独又は二種以上組合せて使用できる。好ましい親水性単量体は、カルボキシル基含有単量体、特に、(メタ)アクリル酸又はその塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩など)、ヒドロ

キシル基含有単量体[(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなど]、ポリオキシアルキレン単位を有する単量体[ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなど]が挙げられる。

【0032】前記架橋性官能基含有単量体、カチオン性官能基含有単量体及び親水性単量体は、単独又は二種以上を組合せて使用できる。これらの単量体は、成膜性や被膜特性を調整するために非イオン性単量体と組合せて使用してもよい。

【0033】非イオン性単量体には、例えば、アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステルなど]、シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、アラールキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど]、アリルエステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有単量体[塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアン化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレン、プロピレンなど]などが挙げられる。

【0034】これらの非イオン性単量体も単独又は二種以上組合せて使用できる。非イオン性単量体としては、通常、(メタ)アクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステル[特に、アクリル酸C<sub>2-18</sub>アルキルエステルやメタクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステル]、芳香族ビニル類[特にスチレン]、ビニルエステル類[特に酢酸ビニル]が使用される。

【0035】熱硬化性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体及び非イオン性単量体から選択された少なくとも一種の単量体(特に、カチオン性官能基含有単量体)との共重合体で構成できる。好ましくは、前記熱硬化性樹脂は、架橋性官能基含有単量体とカチオン性官能基含有単量体と、さらに親水性単量体及び非イオン性単量体から選択された少なくとも一種の単量体(特に、親水性単量体)との共重合体であってもよい。

【0036】前記単量体類の好ましい組合せは以下の通りである。

架橋性単量体：シリル基含有（メタ）アクリレート、例えば、（メタ）アクリロキシ-C<sub>1-10</sub>、アルキルトリC<sub>1-10</sub>、アルコキシシラン

カチオン性官能基含有単量体：ジC<sub>1-10</sub>、アルキルアミノ-C<sub>1-10</sub>、アルキル（メタ）アクリレート又はその第4級アンモニウム塩

親水性単量体：不飽和カルボン酸

前記単量体類で構成された共重合体は、その重合様式については特に制限されず、例えば、ランダム共重合体などであってもよい。

【0037】全単量体中、架橋性官能基含有単量体の含有量は、0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%程度、カチオン性官能基含有単量体の含有量は、1～50重量%、好ましくは5～45重量%、親水性単量体の含有量は、0～30重量%（例えば、0.1～30重量%）、好ましくは0.1～20重量%、さらに好ましくは0.5～15重量%程度であり、残余は非イオン性単量体で構成される。

【0038】好ましい態様において、前記単量体類の割合は、架橋性官能基含有単量体100重量部に対して、カチオン性官能基含有単量体が300～1000重量部、好ましくは500～800重量部程度であり、親水性単量体が100～500重量部、好ましくは200～300重量部程度である。

【0039】前記単量体で構成された共重合体（非架橋状態の熱硬化性樹脂）のガラス転移温度T<sub>g</sub>は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、昇温速度20℃/分で測定したとき、成膜性などを損なわない範囲で選択でき、例えば、-90℃～110℃、好ましくは-50℃～100℃、さらに好ましくは-20℃～80℃程度である。このようなガラス転移温度は、前記架橋性官能基含有単量体、カチオン性官能基含有単量体と、必要に応じて親水性単量体や非イオン性単量体とを適当に組合せることにより調整できる。前記単量体は、通常、ハードモノマー〔例えば、（メタ）アクリル酸メチル、スチレンなどのガラス転移温度80～120℃（特に90～105℃）程度の単独重合体を形成する単量体〕、ソフトモノマー〔アクリル酸C<sub>1-10</sub>、アルキルエステルなどのガラス転移温度-85℃～-10℃（特に-85℃～-20℃）程度の単独重合体を形成する単量体〕と組合せて共重合体を構成する場合が多い。

【0040】架橋性重合体（熱硬化性樹脂）の形態は、有機溶媒溶液、水溶液などの溶液であってもよいが、通常、エマルジョン（特に水性エマルジョン）の形態である。架橋性重合体を含むエマルジョンは、慣用の方法、例えば、ノニオン系界面活性剤および／又はカチオン系界面活性剤を含む乳化重合系で前記単量体を乳化重合する方法、前記単量体を重合した後、第3級アミン塩又は第4級アンモニウム塩を形成して水性エマルジョンとす

る方法などにより得ることができる。

【0041】〔ウレタン系樹脂〕本発明の熱転写シートにおいて、インク受容層は、さらにウレタン系樹脂を含んでいてもよい。ウレタン系樹脂を含むインク受容層は、例えば、10～700%程度の伸度を示し、可撓性、耐久性に優れる。

【0042】ウレタン系樹脂は、ジイソシアネート成分と、ジオール成分との反応により得られるウレタン系重合体で構成され、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用してもよい。ウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0043】ジイソシアネート成分には、例えば、芳香族ジイソシアネート（例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートなど）、芳香脂肪族ジイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートなど）、脂環式ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、脂肪族ジイソシアネート（例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど）などが含まれる。ジイソシアネート成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジイソシアネート成分は、アダクト体であってもよく、必要によりトリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分と併用してもよい。

【0044】ジオール成分としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。ポリオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0045】ポリエステルジオールは、ジオール、ジカルボン酸又はその反応性誘導体（低級アルキルエステル、酸無水物）との反応に限らず、ラクトンから誘導してもよい。ジオールには、例えば、脂肪族ジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのポリオキシC<sub>2-10</sub>、アルキレングリコールなど）、脂環式ジオール、芳香族ジオールなどが含まれる。ジオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジオールは、必要により、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオールと併用してもよい。ジオールは、通常、脂肪族ジオールである。

【0046】ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸など）、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など）などが例示される。ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸は、必要により、トリメリ

ット酸などの多価カルボン酸と併用してもよい。  
 【0047】ラク톤には、例えば、ブチロラクトン、パレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトンなどが含まれ、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ウレタン系樹脂は、ジオール成分としてポリエーテルジオール（ポリオキシテトラメチレングリコールなど）を用いたポリエーテル型ウレタン系樹脂であってもよいが、少なくともポリエステルジオール（特に、脂肪族成分を主たる反応成分とする脂肪族ポリエステルジオール）を用いたポリエステル型ウレタン系樹脂（例えば、1, 4-ブタンジオールなどの $C_{2-10}$ アルキレンジオールと、アジピン酸などの $C_{4-12}$ 脂肪族ジカルボン酸、およびイソフタル酸又はフタル酸との反応により得られるポリエステルジオールや前記ラクトンから誘導されるポリエステルジオールを用い、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートと反応させたウレタン樹脂など）であるのが好ましい。  
 【0048】ウレタン系樹脂は、有機溶媒溶液、水溶液、水性エマルジョンとして用いてもよい。ウレタン系樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、ウレタン系樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、ウレタン系樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基などのイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、ウレタン系樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。このような分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基が導入されたウレタン系樹脂は、ジイソシアネート成分と、遊離のカルボキシル基又は3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）成分との反応により得られるウレタン系重合体で構成される。なお、前記遊離のカルボキシル基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、例えば、ジオール成分と、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸又はその無水物（例えば、無水ピロメリット酸などの4塩基酸無水物など）や、スルホン酸基を有する多価カルボン酸（スルホイソフタル酸など）との反応、開始剤としてジメチロールプロピオン酸などを用い、ラク톤を開環重合する方法などにより得られる。また、3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、開始剤としてN-メチルジエタノールアミンなどを用い、アルキレンオキサイドやラク톤を開環重合することにより調製できる。第3級アミノ基は4級アンモニウム塩を形成してもよい。このような3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体〔カチオン型のウレタン系樹脂（カチオン性ウレタン系樹脂）〕は、例えば、パーマリンUC-20（三洋化成（株）製）などとして市販されている。  
 【0049】なお、前記熱硬化性樹脂とウレタン系樹脂は、予め混合などにより組合わせて使用してもよい。また、前記熱硬化性樹脂とウレタン系樹脂は、ウレタン系樹脂エマルジョンの存在下、アクリル系単量体（特にカ

チオン性単量体）を含む単量体を乳化重合する方法などにより複合化して用いてもよい。

【0050】ウレタン系樹脂の割合は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0~1000重量部、好ましくは10~900重量部、さらに好ましくは50~500重量部程度である。

【0051】ウレタン系樹脂を含むインク受容層の伸度は、例えば、10~700%、好ましくは20~500%程度である。

10 【ホットメルト接着性樹脂】ホットメルト接着性樹脂としては、種々の樹脂、例えば、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、アタクチックポリプロピレンなど）、エチレン共重合樹脂（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマーなど）、ナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ゴムなどが例示できる。これらのホットメルト接着性樹脂は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。ホットメルト接着性樹脂は、通常、水不溶性である。ホットメルト接着性樹脂は、末端に反応性基（カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、シリル基など）を有する反応性ホットメルト接着性樹脂であってもよい。

20 【0052】熱転写性および耐久性（耐洗濯性など）を付与するための好ましい樹脂はナイロン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂である。特にナイロン系樹脂で構成されたホットメルト接着性樹脂は、被転写体が衣類などである場合、転写画像に優れた耐洗濯性および耐水性と、高い風合いを付与できる。

30 【0053】ナイロン系ホットメルト接着性樹脂としては、ナイロン11およびナイロン12から選択された少なくとも一方の単位を有するポリアミド樹脂（例えば、ナイロン11、ナイロン12などのホモポリアミド、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン66/12、ダイマー酸とジアミンとラウムラクタム又はアミノウンデカン酸との共重合体などのコポリアミド）、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂などが含まれる。

40 【0054】ポリエステル系ホットメルト接着性樹脂としては、少なくとも脂肪族ジオールを用いたホモポリエステル樹脂又はコポリエステル樹脂が含まれる。ホモポリエステル樹脂には、脂肪族ジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの $C_{2-10}$ アルキレンジオール、ジエチレングリコールなどのポリオキシ $C_{2-10}$ アルキレングリコール）と、脂肪族ジカルボン酸（アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸など）と、必要によりラクトンとの反応により生成する飽和脂肪族ポリエステル樹脂が含まれる。コポリエステル樹脂には、ポリエチレンテ



レフタレート又はポリブチレンテレフタレートの構成成分の一部を他のジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなど $C_{2-4}$ 。アルキレングリコールなど）又はジカルボン酸（前記脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸などの非対称型芳香族ジカルボン酸など）若しくは前記ラクトンで置換した飽和ポリエステル樹脂が含まれる。

【0055】ポリウレタン系ホットメルト接着性樹脂としては、少なくとも一部のジオール成分として、前記ポリエステル系ホットメルト接着性樹脂に対応するポリエステルジオールを用いたポリエステル樹脂が含まれ、ジイソシアネート成分は、芳香族、芳香脂肪族、脂環族又は脂肪族ジイソシアネートが使用できる。

【0056】ホットメルト接着性樹脂には、必要により、例えば、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など）、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、粘着付与剤（ロジン又はその誘導体、炭化水素系樹脂など）、ワックス類などを含有していてもよい。

【0057】ホットメルト接着性樹脂の融点は、通常、70～250℃、好ましくは80～200℃、さらに好ましくは120～150℃程度の範囲から選択できる。ホットメルト接着性樹脂は粉粒体として使用してもよい。ホットメルト接着性樹脂は、インク受容層の表面から突出させてホットメルト接着性を有効に発現させるため、インク受容層の厚みよりも平均粒子径が大きな粉粒状樹脂で構成してもよい。ホットメルト接着性樹脂の平均粒径は、例えば、1～100μm、好ましくは3～80μm、さらに好ましくは5～50μm程度である。

【0058】インク吸収性や耐洗濯性などを向上させるため、ホットメルト接着性樹脂の粉粒体は多孔質体であってもよい。ホットメルト接着性樹脂の割合は、前記熱硬化性樹脂とウレタン系樹脂との総量100重量部に対して、10～900重量部、好ましくは20～600重量部、さらに好ましくは100～500重量部程度である。

【0059】本発明の好ましい態様では、前記インク受容層は、自己架橋性樹脂と、インク受容層の厚みよりも平均粒子径が大きな粉粒状のホットメルト接着性樹脂とで構成され、前記自己架橋性樹脂とホットメルト接着性樹脂との割合が前者/後者=100/10～100/900（重量比）程度である。このような熱転写シートにおいて、前記自己架橋性樹脂は、加水分解性シリル基含有単量体、カチオン性官能基含有単量体及び単量体（特に親水性単量体を含む共重合性単量体）などを含み、前記加水分解性シリル基含有単量体100重量部に対して、カチオン性官能基含有単量体の割合が300～1000重量部程度、親水性単量体の割合が100～500重量部程度である。

【0060】前記インク受容層には、親水性重合体など

を含有させてもよい。前記親水性重合体としては、例えば、親水性天然高分子又はその誘導体（アルギン酸ナトリウムなど）、セルロース誘導体（メチルセルロースなどのセルロースエーテル類、アセチルメチルセルロースなどのセルロースエステル類）、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールなど）、エチレン系重合体（エチレン-無水マレイン酸共重合体など）、酢酸ビニル系共重合体（酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体などの他の共重合性モノマー（（メタ）アクリレート、アリルエーテルなど）との共重合体又はその部分ケン化物など）、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイドなど）、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体又はその塩〔アクリル系重合体（ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸共重合体など）、ビニルエーテル系重合体（ポリビニルメチルエーテルなどのポリビニルアルキルエーテルなど）、スチレン系重合体（スチレン-無水マレイン酸共重合体など）、ポリビニルスルホン酸ナトリウムなど〕、窒素含有重合体（又はカチオン性ポリマー）又はその塩（ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリビニルピロリドン、変性ポリビニルピロリドンなどのビニルピロリドン系重合体など）などが挙げられる。前記変性ポリビニルアルコールや変性ポリビニルピロリドンとしては、前記のようなポリオキシアルキレンエーテル基を有する重合体のほか、アセトアセチル基変性重合体（例えば、アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール、アセトアセチル基含有ポリビニルピロリドンなど）、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基などの変性基で変性された重合体（例えば、ビニルエステルと上記変性基含有不飽和単量体との共重合体のケン化により生成するカルボキシル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルピロリドン、エポキシ変性ポリビニルアルコール、エポキシ変性ポリビニルピロリドンなど）が含まれる。変性基の含有量は、単量体全体に対して0.01～10モル%、好ましくは0.1～5モル%（例えば、0.2～3モル%）程度である。これらの親水性重合体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0061】親水性重合体は、前記熱硬化性樹脂又はウレタン系樹脂に対する反応性基を有していてもよい。熱硬化性樹脂と親水性重合体との割合は、耐水性、インク定着性やインク吸収性を損なわない範囲、例えば、前者/後者=100/10～100/90（重量比）、好ましくは100/20～100/50（重量比）程度の範囲から選択できる。

【0062】インク受容層には、必要であれば、架橋剤、例えば、アミノ樹脂（尿素樹脂、グアニミン樹脂、メラミン樹脂など）、エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、多価カルボン酸又はその酸無水物、ポリア

ミン、シラン化合物などを添加してもよい。

【0063】インク受容層は、転写画像に高い柔軟性を付与するため、可塑剤を含有していてもよい。可塑剤としては、例えば、フタル酸系可塑剤（フタル酸エチルなど）、脂肪族ジカルボン酸系可塑剤（アジピン酸2-エチルヘキシルなど）、グリコール系可塑剤（エチルフタルル・エチルグリコレートなど）、リン酸エステル系可塑剤（リン酸トリフェニルなど）、ポリエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤（エポキシ脂肪酸エステルなど）などが例示できる。これらの可塑剤は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0064】さらに、インク受容層は、着色剤（染料）の定着性を向上させるため、染料定着剤、例えば、高分子染料固着剤などを含有していてもよい。染料定着剤（高分子染料固着剤）は、通常、分子中にカチオン基（特に、グアニジル基や第4級アンモニウム塩型の強いカチオン基）を有している。なお、高分子染料定着剤は、前記親水性重合体として機能させることもできる。

【0065】染料定着剤としては、例えば、ジシアン系化合物（ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物など）、ポリアミン系化合物〔ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドと（ポリ） $C_{1-4}$ 、アルキレンポリアミンとの縮合体（ジシアンジアミド-ジエチレントリアミン重縮合体など）など〕、ポリカチオン系化合物などが例示できる。ポリカチオン系化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン-ジ $C_{1-4}$ 、アルキルアミン付加重合体（エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物など）、アリルアミン又はその塩の重合体（アリルアミン又はその塩の重合体、ポリアリルアミン又はその塩酸塩の重合体、例えば、日東紡績（株）PAA-10C などなど）、ジアリル $C_{1-4}$ 、アルキルアミン又はその塩の重合体（ジアリルメチルアミン又はその塩の重合体、例えば、日東紡績（株）PAS-M-1 など）、ジアリルジ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウム塩の重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの重合体、例えば、日東紡績（株）PAS-H-5L など）、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウとの共重合体（ジアリルアミン塩-二酸化イオウ共重合物、例えば、日東紡績（株）、PAS-92 など）、ジアリルジ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合物、例えば、日東紡績（株）PAS-A-1 など）、ジアリルジ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩-ジアリルアミン塩酸塩誘導体の共重合物、例えば、日東紡績（株）PAS-880 など）、ジアリルジ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウム塩重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩重合物など）、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物〔ジ $C_{1-4}$ 、アルキルアルキルアミノエチル（メタ）

アクリレート4級塩の重合体など〕、ジアリルジ $C_{1-4}$ 、アルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、例えば、日東紡績（株）PAS-J-81 など）、アミン-カルボン酸共重合体（例えば、日東紡績（株）PAS-410 など）などが例示できる。

【0066】インク受容層は、必要により種々の添加剤、例えば、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤など）、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッッキング剤、充填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤などを含有していてもよい。ホットメルト接着性樹脂は、上記添加剤に加えて、粘着付与剤（ロジン又はその誘導体、炭化水素系樹脂など）、ワックス類などを含有していてもよい。

【0067】前記熱硬化性樹脂とホットメルト接着性樹脂と必要によりウレタン系樹脂とで構成された樹脂組成物を用いてインク受容層を形成すると、インクジェット記録においては高いインク吸収性および耐水性を示し、鮮明な記録画像を形成できる。また、インク受容層は、高い熱転写性を示すとともに、転写画像は耐水性（耐洗濯性）などに優れている。

【0068】インク受容層の厚みは、例えば、5~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~30  $\mu\text{m}$ 程度であり、通常、5~30  $\mu\text{m}$ （特に5~20  $\mu\text{m}$ ）程度である。なお、インク受容層の厚みは、ホットメルト接着性樹脂を含まない塗布剤を用いて形成した膜厚、又はホットメルト接着性樹脂を含む塗布剤を用いて形成した塗膜の最小厚みを意味する。

【0069】なお、インク受容層の上には、必要により、多孔質層、ブロッキング防止層、滑性層、帯電防止層などを形成してもよい。

〔製造方法〕本発明の熱転写シートは、離型性基材の少なくとも一方の面にインク受容層を形成することにより製造できる。前記インク受容層は、基材の離型性面に、熱硬化性樹脂、ホットメルト接着性樹脂および必要により他の成分（ウレタン系樹脂など）で構成された塗布剤を塗布することにより形成できる。熱硬化性樹脂やウレタン系樹脂は、通常、水性溶液又はエマルジョンの形態で使用でき、ホットメルト接着性樹脂は粉粒体の形態で使用できる。そのため、熱硬化性樹脂及び必要によりウレタン系樹脂を含む水性溶液又はエマルジョンと、ホットメルト接着性樹脂の粉粒体と、必要により他の成分とを混合することにより、インク受容層用塗布剤を調製できる。水性溶液又は水性エマルジョンの溶媒は、水単独であってもよく、必要によりアルコール類などの親水性有機溶媒を含んでいてもよい。

【0070】塗布剤は、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどにより基材の少なくとも一方の面に塗布で

きる。塗膜を、50～150℃（好ましくは80～120℃）程度の温度で乾燥させることによりインク受容層を形成ができる。

【0071】このようにして形成されたインク受容層は、インク（特に水性インク）の小滴を飛翔させて記録するインクジェット方式により画像を形成するのに適している。記録画像は、インク受容層を被転写体と接触させた状態で、適当な温度（例えば、140～250℃、好ましくは140～200℃程度）および圧力（5～500g/cm<sup>2</sup>程度）で適当な時間（例えば、5秒～1分程度）加熱圧着することにより、基材からインク受容層を剥離させることにより、被転写体に円滑に転写又は転移できる。転写画像を含む転写体は必要により加熱して架橋させてもよい。

【0072】

【発明の効果】本発明では、特定成分でインク受容層を形成しているため、熱転写性を有するとともに、耐水性およびインク吸収性を高度に改善できる。また、耐洗濯性を大きく改善でき、衣類などの被転写体への熱転写により長期間に亘り鮮明な画像を維持できる。さらに、耐水性および耐洗濯性に優れているとともに、風合いに優れる転写画像を形成できる。

【0073】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0074】なお、実施例中、「部」は重量部を示す。また、実施例及び比較例で得られた熱転写シートの各種特性の評価法は次の通りである。インクジェットプリンター（キャノン（株）製、BJC-420J）を使用し、実施例および比較例で得られた熱転写シートに、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラックインクを用い、所定の絵柄を印字し、記録画像を形成した。

【0075】（インク吸収性）印字から30秒後に、熱転写シート上にPPCコピー用紙を載せ、コピー用紙の上から指で5回擦り、コピー用紙を剥し、インクの転写状態を観察し、下記の基準で評価した。

【0076】

- ◎ インクの転写がない
- インクの転写が殆どない
- △ 若干インクの転写がある
- × インクの転写が多い

（耐洗濯性および耐水性）Tシャツに熱転写シートの記録画像を当て、ハリロンプレス機を用い、温度160℃、圧力15g/cm<sup>2</sup>で20秒間圧着して、記録画像をTシャツに熱転写した。

【0077】温度40℃の温水1リットルに市販の洗剤1gを添加し、熱転写画像部のTシャツの試料（サイズ5cm×10cm）を入れ、攪拌機（スリーワンモーター）を用い、回転数600rpmで20分間攪拌した。

そして、洗濯後の試料を取り出し、水をよく切り乾燥した後、転写画像部を観察し、以下の基準で耐洗濯性を評価した。

【0078】

- ◎ 転写画像部が殆ど変化しない
- 転写画像部がほぼ完全に残っている
- △ 転写画像部に滲みが認められる
- × 転写画像部が残っていない

合成例1 [カチオン性アクリル系共重合体エマルジョンの調製]

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗、窒素導入管及び温度計を備えた2000mlの反応容器に、イソプロピルアルコール（IPA）219部とアゾイソブチロニトリル（AIBN）1.23部を入れて攪拌して溶解し、80℃に加温した。

【0079】共重合成分として、メチルメタクリレート（MMA）93.7部、n-ブチルアクリレート（BA）98.7部、ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）49.3部及びトリメトキシシランプロピルメタクリレート（日本ユニカー（株）製、A-174、以下、単にA-174という場合がある）

4.93部を混合し、フラスコ中へ約4時間かけて滴下した。滴下終了後、追加触媒としてAIBN 0.25部とIPA25部との溶液を滴下し、さらに2時間反応を継続して重合を完結させた。

【0080】重合終了後、攪拌を継続しながら、酢酸16部をフラスコ内に加え、引き続き水705部を約2時間かけて滴下してエマルジョン化した。エマルジョン化した後、ロータリーエバポレータでIPAを蒸発させ、カチオン性アクリル系共重合体エマルジョン1を得た（固形分濃度34.7%）。

【0081】合成例2 [カチオン性ウレタン/アクリル系共重合体エマルジョンの調製]

攪拌機、窒素導入管を備えた1リットル反応容器に、ウレタンエマルジョン（商品名：ユーコートUWS-145、固形分35重量%、三洋化成（株）製）286gおよびイオン交換水 32gを仕込み攪拌し、75℃に加温した。メチルメタクリレート 76g、ブチルアクリレート 24g、界面活性剤（商品名：ニューコール707SF、日本乳化剤社製） 5gおよびイオン交換水 60gの混合物と、触媒水溶液（過硫酸カリウム 0.5gとイオン交換水 16.5gとの水溶液）とを2時間かけて反応容器に滴下した。さらに1時間反応を保持した後、室温に冷却して、高分子エマルジョンを取り出した。高分子エマルジョンの性状は、固形分濃度41重量%、pH7.5、粘度135cps（30℃）であった。

【0082】合成例3 [カチオン性ウレタン/アクリル系共重合体エマルジョンの調製]

攪拌機、窒素導入管を備えた1リットル反応容器に、ウ

レタンエマルジョン（商品名：NeoRez R-960、固形分濃度33重量%、ゼネカ（株）製）303gおよびイオン交換水15gを仕込み攪拌し、75℃に加熱した。メチルメタクリレート73g、ブチルアクリレート23g、ジエチルアミノエチルメタクリレート4g、界面活性剤（商品名：ニューコール707SF、日本乳化学社製）5gおよびイオン交換水60gの混合物と、触媒水溶液（過硫酸カリウム0.5gとイオン交換水16.5gとの水溶液）とを2時間かけて反応容器に滴下した。さらに1時間反応を保持した後、室温に冷却して、高分子エマルジョンを取り出した。高分子エマルジョンの性状は、固形分濃度44重量%、pH7.6、粘度58cps（30℃）であった。

#### 【0083】実施例1

合成例1で得られた共重合体エマルジョンと変性ポリビニルピロリドン水溶液とナイロン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約40μm）とを、固形分換算で30重量部、20重量部および40重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0084】実施例2

合成例2で得られた共重合体エマルジョンと変性ポリビニルピロリドン水溶液とナイロン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約40μm）とを、固形分換算で30重量部、20重量部および50重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0085】実施例3

合成例2で得られた共重合体エマルジョンに代えて、合成例3で得られたカチオン性アクリル系共重合体エマルジョンを用いるとともに、ナイロン系ホットメルト接着性樹脂に代えてウレタン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約30μm）を用いる以外、実施例2と同様にして、熱転写性シートを得た。

#### 【0086】実施例4

実施例2で用いたナイロン系ホットメルト接着性樹脂に代えてポリエステル系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約50μm）を用いる以外、実施例2と同様にして、熱転写性シートを得た。

#### 【0087】実施例5

合成例2で得られた共重合体エマルジョンと変性ポリビニルピロリドン水溶液とポリエステル系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約50μm）とメラミン樹脂とを、固形分換算で、30重量部、20重量部、40重量部および10重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフ

ィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0088】実施例6

ウレタン系重合体（脂肪族ポリエステルジオールとイソホロンジイソシアネートとの反応により合成）の水性エマルジョンと、変性ポリビニルピロリドン水溶液と、ナイロン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約40μm）とを、固形分換算で30重量部、20重量部および40重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0089】実施例7

ウレタン系重合体（脂肪族ポリエステルジオールとイソホロンジイソシアネートとの反応により合成）の水性エマルジョンと、変性ポリビニルピロリドン水溶液と、ナイロン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約50μm）と、メラミン樹脂とを、固形分換算で30重量部、20重量部、40重量部および10重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0090】実施例8

ウレタン系重合体（脂肪族ポリエステルジオールとイソホロンジイソシアネートとの反応により合成）の水性エマルジョンと、カルボキシメチルセルロース（CMC）と、ナイロン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約50μm）と、メラミン樹脂と、染料定着剤（三洋化成工業（株）製、サンフィックスPAC700コンク）とを、固形分換算で40重量部、5重量部、40重量部、5重量部および10重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0091】実施例9

ウレタン系重合体の水性エマルジョンに代えて、カチオン性ウレタン系重合体の水性エマルジョン（新中村化学（株）製、固形分40重量%）を用いる以外、実施例8と同様にして熱転写性シートを得た。

#### 【0092】比較例1

実施例2で用いた共重合体エマルジョンと、実施例2で用いた変性ポリビニルピロリドン水溶液とを、固形分換算で40重量部および20重量部となるように混合し、水性塗布液を調製した。この塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15μmとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0093】比較例2

実施例2で用いた変性ポリビニルピロリドン水溶液とナイロン系ホットメルト接着性樹脂（平均粒径約40μm

m)とを、固形分換算で20重量部および40重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

#### 【0094】比較例3

実施例2で用いた共重合体エマルジョンとナイロン系ホットメルト接着性樹脂(平均粒径約40 $\mu$ m)とを、固形分換算で30重量部、および40重量部となる割合で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚み15 $\mu$ mとなるように塗布し、乾燥することにより熱転写性シートを得た。

【0095】実施例および比較例で得られた熱転写性シートの評価結果を表に示す。

#### 【0096】

【表1】

表1

	インク吸収性	耐洗濯性(耐水性)
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
実施例7	○	○
実施例8	◎	◎
実施例9	◎	◎
比較例1	○	×
比較例2	○	×
比較例3	×	○

20

\*

\*【0097】表から明らかなように、比較例に比べて実施例ではいずれもインク吸収性および耐水性(耐洗濯性)が高い。また、実施例の熱転写シートを用いて形成された転写画像は、粘着テープで剥離試験を行っても剥離が生じなかった。特に、実施例5および実施例7～9で得られた熱転写シートは耐水性(耐洗濯性)のみならず風合いに優れていた。中でも実施例8～9で得られた熱転写シートはインク吸収性および耐水性(耐洗濯性)が高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B41M 5/00

識別記号

F I

B41M 5/00

キーワード(参考)

B

Fターム(参考) 2H086 BA04 BA15 BA26 BA34  
2H111 BA03 BA53 BA63 BA71 BA76  
8B02  
4F100 AK01B AK25B AK41B AK42A  
AK48B AK51B AK52B AL01B  
AL05B AT00A BA02 GB41  
JA04B JA05B JB05B JB06  
JB12B JB13B JD14B JL12B  
JL14B JM01B YY00B